

(11)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-193797

(43)Date of publication of application : 23.08.1991

(51)Int.Cl.

C07F 17/02

B01J 31/22

C07C 13/567

C07F 7/00

// C07B 61/00

C08F 4/64

C08F 10/00

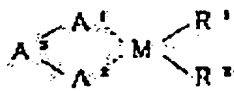
(21)Application number : 01-332808

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 25.12.1989

(72)Inventor : INOUE NORIHIDE
SHIOMURA TETSUNOSUKE
ASANUMA TADASHI
JINNO MASAHIRO
SONOBE YOSHIO
MIZUTANI KAZUMI

(54) NEW TRANSITION METAL COMPOUND AND PRODUCTION THEREOF



(57)Abstract:

NEW MATERIAL: A compound of a transition metal of group IVB of the periodic table, containing

cycloalkylidene(cyclopentadienyl-1-fluorenyl) group as a ligand and expressed by formula (A1 is cyclopentadienyl; A2 is fluorenyl; A3 is 4-10C cycloalkylidene; R1 and R2 are aryl, halogen, etc.; M is Ti, Zr, etc.).

EXAMPLE:

Cyclohexylidene(cyclopentadienyl-1-fluorenyl)zirconium dichloride.

USE: A catalyst component for the production of syndiotactic poly- α -olefin. It has high activity.

PREPARATION: The compound of formula wherein R1 and R2 are halogen can be produced by converting a new cyclohexylidene(cyclopentadiene-1-fluorene) into a dialkali metal compound and reacting the product with a tetrahalide of a transition metal such as Zr. The above starting compound is produced e.g. by successively reacting fluorene with methyllithium and 6,6- pentamethylenefulvene.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-193797

⑪ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)8月23日

C 07 F 17/02
B 01 J 31/22
C 07 C 13/567
C 07 F 7/00
// C 07 B 61/00
C 08 F 4/64
10/00

3 0 0
M F G

8619-4H
6939-4G
7537-4H
8018-4H
8016-4J

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全8頁)

⑭ 発明の名称 新規遷移金属化合物及びその製造方法

⑮ 特 願 平1-332808

⑯ 出 願 平1(1989)12月25日

⑰ 発 明 者 井 上 則 英 神奈川県横浜市栄区飯島町2882
⑱ 発 明 者 潮 村 哲 之 助 東京都渋谷区代々木4-22-1-304
⑲ 発 明 者 浅 沼 正 大阪府高石市取石3丁目4-1-133
⑳ 発 明 者 神 野 政 弘 神奈川県足柄下郡真鶴町真鶴1934
㉑ 発 明 者 國 部 善 穂 神奈川県横浜市栄区飯島町2070
㉒ 発 明 者 水 谷 一 美 神奈川県横浜市中区錦町5 港湾住宅8-502
㉓ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

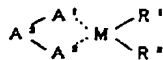
明 示 田 一

1. 発明の名称

新規遷移金属化合物及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(I) 一般式(I)

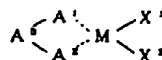


(ここでA¹はシクロペンタジエニル基、A²はフルオレニル基、A³は炭素数4~10のシクロアルキリデン基を示すものである。またR¹、R²はアリール基、アルキル基、シクロアルキル基、またはハロゲン原子、水素原子、シリル基である。Mはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである)で示される、シクロアルキリデン(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)基を配位子とする周期律表IVB族の遷移金属化合物。

(2) シクロアルキリデン(シクロペンタジエニル-1-フルオレン)

(3) シクロアルキリデン(シクロペンタジエニル-1-フルオレン)をジアルカリ金属化し、さらに

チタン、ジルコニウム、ハフニウムから選ばれた遷移金属のテトラハロゲン化物と反応し、一般式(II)



(ここでA¹はシクロペンタジエニル基、A²はフルオレニル基、A³は炭素数4~10のシクロアルキリデン基を示すものである。またX¹、X²はハロゲン原子、Mはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである)で示される、シクロアルキリデン(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)基を配位子とする周期律表IVB族の遷移金属ハロゲン化合物の合成方法。

(4) 一般式(II)の化合物に一般式RL₃(但しRは炭素数1~10の炭化水素基を示す)を反応し、一般式(II)のX¹またはX²の少なくとも一つがRで置換された一般式(II)の誘導体の合成方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はシクロアルキリデン(シクロペンタジ

エニル-1-フルオレニル) 基を配位子とする周期律表ⅣB族の遷移金属化合物に関する。本発明の化合物は、シンジオタクチックポリ-α-オレフィン製造用触媒成分として有用である。

(従来の技術)

シンジオタクチックポリ-α-オレフィンを製造する触媒成分として古くからバナジウム化合物が知られている。しかし、従来のバナジウム化合物を有機アルミニウムからなる触媒を用いて得られたポリマーはシンジオタクティシティが悪く、シンジオタクチックなポリ-α-オレフィンの特徴を表しているとは言いがたかった。

これに対し、J.A.Ewenらによりシンジオタクチックペンタッド分率が0.8を超えるようなタクティシティの良好なポリプロピレンを製造する触媒成分としてイソプロピリデン(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル) 基を配位子とする遷移金属化合物が合成されている。(J.Am.Chem. Soc., 1988, 110, 6255-6256)

しかしながらシクロアルキリデン(シクロペン

タジエニル-1-フルオレニル) 基を配位子とする遷移金属化合物は合成されていない。

また特開昭64-66214には、少なくとも1つのフルオレニル基を配位子とする化合物をオレフィン重合用触媒として使用する記載があるが、開示された化合物ではシンジオタクチックポリ-α-オレフィンをえることはできない。

(発明が解決しようとする問題点)

上記 J.A.Ewen らによるイソプロピリデン(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル) 基を配位子とする遷移金属化合物は、アルミノキサンと組み合わせてプロピレンの重合触媒として使用することにより、活性が良好で、高いシンジオタクティシティのポリプロピレンが得られる優れた化合物であるが触媒が不安定で、遷移金属化合物とアルミノキサンとを混合したものは経時的に活性が低下するという問題点があった。

(問題点を解決するための手段)

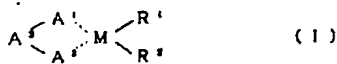
本発明者らは、上記問題を解決し、高活性にシンジオタクチックポリ-α-オレフィンを製造し

うる触媒成分として有用な新規化合物を合成すべく鋭意検討し、本発明を完成した。

すなわち本発明は、シクロアルキリデン(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル) 基を配位子とする周期律表ⅣB族の遷移金属化合物を後述の合成経路で取得することに成功し、かつ該化合物がシンジオタクチックポリ-α-オレフィン製造用触媒成分として有用であることも重合実験により確認した。

本発明における遷移金属化合物は、一般式

(1)



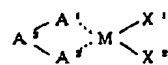
(ここでA¹ はシクロペンタジエニル基、A² はフルオレニル基を示し、A³ は炭素数4~10のシクロアルキリデン基を示すものである。またR¹ およびR² はアリール基、アルキル基、シクロアルキル基、またはハロゲン原子、水素原子、シリル基である。Mはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。) で示される化合物である。

さらに、本発明は

(2) シクロアルキリデン(シクロペンタジエニル-1-フルオレン)

(3) シクロアルキリデン(シクロペンタジエニル-1-フルオレン)をジアルカリ金属化し、さらにチタン、ジルコニウム、ハフニウムから選ばれた遷移金属のテトラハロゲン化合物と反応し、

一般式(Ⅱ)



(ここでA¹ はシクロペンタジエニル基、A² はフルオレニル基、A³ は炭素数4~10のシクロアルキリデン基を示すものである。またX¹、X² はハロゲン原子、Mはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである) で示される、シクロアルキリデン(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル) 基を配位子とする周期律表ⅣB族の遷移金属ハロゲン化合物の合成方法。

(4) 一般式(2)の化合物に一般式(Ⅲ)(但しRは炭素数1~10の炭化水素基を示す)を反応し、一般式

(II) のX'またはX''の少なくとも一つがRで置換された一般式(II)の誘導体の合成方法。

を目的とするものである。

本願発明の発明による上記遷移金属化合物の合成経路を例えばシクロヘキシリデン(シクロペンタジエン-1-フルオレニル)基を配位子とする場合は下記のように示される。



(ここでXはハロゲン原子であり、Mはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである)

上記反応式(2)で使用される6,6-ペンタメチレンフルペンすなわちC₁₀H₁₆=C₅H₆の製法は公知である。(J.Org.Chem., 1984, 49, 1849-1853)。

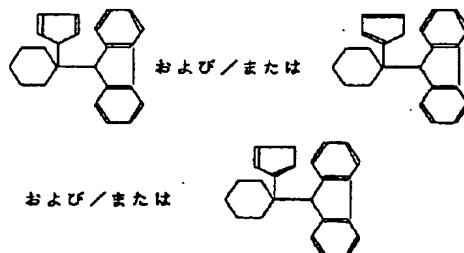
(2)式で得られた新規なシクロヘキシリデン(シ

リデン(シクロペンタジエン-1-フルオレン)を配位子とする遷移金属化合物の合成方法について以下に述べる。

このようなシクロアルキリデン(シクロペンタジエン-1-フルオレン)のジアルカリ金属化はシクロアルキリデン(シクロペンタジエン-1-フルオレン)とアルカリ金属又は有機アルカリ金属化合物とを反応することによって行うことが、その際に使用する溶媒としてはジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどのエーテル類、ヘプタン、ヘキサン、ペンタンなどの飽和炭化水素化合物を使用することができる。シクロアルキリデン(シクロペンタジエン-1-フルオレン)に対するアルカリ金属または有機アルカリ金属化合物の使用割合は2.0~10.0、好ましくは2.0~4.0モル比、反応温度は-100~150℃、好ましくは-90℃~90℃の範囲である。

例えば上記方法によってシクロアルキリデン(シクロペンタジエン-1-フルオレン)をアルキルリチウムでリチウム化し、シクロアルキリデ

ン(シクロペンタジエン-1-フルオレン)すなわちC₁₀H₁₆・(C₅H₆)C₁₅H₂₂は



の混合物で得られ本願発明の新規遷移金属化合物を合成するための中間体として有用である。

シクロヘキシリデン(シクロペンタジエン-1-フルオレン)と同様に炭素数4~10のシクロアルキリデン(シクロペンタジエン-1-フルオレン)、例えばシクロブチリデン(シクロペンタジエン-1-フルオレン)、シクロデカニリデン(シクロペンタジエン-1-フルオレン)等も合成することができる。

上記反応経路にしたがって得られたシクロヘキ

ン(シクロペンタジエン-1-フルオレン)を配位子とする遷移金属化合物の合成方法について以下に述べる。

Li₂[A₂(C₅H₆)C₁₅H₂₂]とHXとの反応において使用される溶媒としては例えば、クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素の他に、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類も使用することができる。

また反応を行う際のLi₂[A₂(C₅H₆)C₁₅H₂₂]/HXのモル比は0.9~3.0、好ましくは1.0~1.5である。反応温度は-100℃~100℃、好ましくは-90℃~50℃の範囲である。また、これにより生成した[A₂(C₅H₆)C₁₅H₂₂]HX₂(Xはハロゲン原子)におけるXは、一般式RLi(但しRは炭素数1~10の炭化水素基を示す)で示される有機リチウム化合物、例えばメチルリチウムなどのアルキルリチウムと反応させることにより容易にアルキル基に置換される。

その際に使用する溶媒としては例えば、クロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素の他に、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類も使用することができる。また反応を行う際の

$[A_n(C_2H_5)_2C_{12}H_{22}]MX_2$ に対する RLi の使用モル比は 1.0~10.0 好ましくは 1.0~3.0 である。反応温度は $-100^{\circ}C \sim 100^{\circ}C$ 、好ましくは $-90^{\circ}C \sim 80^{\circ}C$ の範囲である。

生成した化合物 (I) は再結晶あるいは昇華により精製することができる。

上記方法によって炭素数 4~10 のシクロアルキリデン (シクロペンタジエン-1-フルオレン)、例えばシクロブタニデン (シクロペンタジエン-1-フルオレン)、シクロヘキシリデン (シクロペンタジエン-1-フルオレン)、シクロデカニリデン (シクロペンタジエン-1-フルオレン) 等を配位子とする各種遷移金属化合物を合成す

より製造する方法を例示することができる。

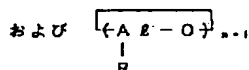
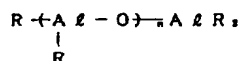
本発明における遷移金属化合物に対するアルミノキサンの使用割合としては 10~10000 モル倍、通常 50~5000 モル倍である。また重合条件については特に制限はなく不活性炭化水素媒体を用いる溶媒重合法、または実質的に不活性炭化水素媒体の存在しない塊状重合法、気相重合法も利用できる。重合温度としては $-100^{\circ}C \sim 200^{\circ}C$ 、重合圧力としては常圧~100 kg/cm² で行うのが一般的である。好ましくは $-50^{\circ}C \sim 100^{\circ}C$ 、常圧~50 kg/cm² である。

重合に際し使用される炭化水素媒体としては例えばブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素の他に、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素も使用することができる。

重合反応の際に使用される α -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オク

ることができる。

本発明における遷移金属化合物 (I) は、アルミノキサンとともに使用して α -オレフィンを重合することにより、高活性にシンジオタクチックポリ- α -オレフィンを製造し、重合触媒成分として極めて低価がある。重合に用いられるアルミノキサンは一般式



(ここで R は炭素数 1~4 の炭化水素基)

で表わされる化合物であり、特に R がメチル基であるメチルアルミノキサンの n が 5 以上、好ましくは n が 10 以上のものが利用される。

上記アルミノキサンの製造法は公知であり、例えば結晶水を含む塩類 (硫酸銅水和物、塩化マグネシウム水和物など) に炭化水素溶液中、トリアルキルアルミニウムを添加して反応させることに

テン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンなどの炭素数 2~25 の α -オレフィンを挙げることができる。

本発明においては遷移金属化合物は、上述の α -オレフィンの単独重合のみならずシンジオタクチック構造を要す限り、これらの 2 種以上の α -オレフィンの共重合体の製造にも有効である。

【実施例】

以下に本発明を実施例によっても具体的に説明する。

実施例 1

[シクロヘキシリデン (シクロペンタジエン-1-フルオレン)]

充分に窒素置換した 300 ml ガラス製フラスコ中にフルオレン 11.4 g をテトラヒドロフラン 150 ml に溶解させた。この溶液にメチルリチウムのエーテル溶液 70 ミリモルを $-78^{\circ}C$ で滴下した。滴下終了後、反応溶液を室温まで上昇させ、そのままの

温度で3時間攪拌した。この反応溶液にテトラヒドロフラン50mlで希釈した6,6-ペンタメチレンフルベン10g (J. Org. Chem., 1984, 49, 1849-1853に記載された方法によって合成した) を添加した。滴下終了後、反応温度を室温まで上昇させ、さらに10時間攪拌を続けた。3.6%塩酸水 200mlを装入することにより反応を停止し、エーテル層を水洗、蒸発乾固させることにより黄白色の固体を得た。この固体をアセトン 100mlで洗浄することにより白色のシクロヘキシリデン(シクロペンタジエン-1-フルオレン) 12.4gを得た。

この化合物の物性値を下に示す。

元素分析値	$C_{12}H_{12}$	
	C	H
計算値(%)	92.31	7.69
実測値(%)	92.22	7.72

^1H-NMR : 図1

[シクロヘキシリデン(シクロペンタジエン-1-フルオレニル)ジルコニウムクロリド]

上記合成したシクロヘキシリデン(シクロペン

タジエン-1-フルオレン)をn-ブチルリチウムでリチウム化することにより、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエン-1-フルオレン)のジリチウム塩を調製した。次に充分窒素置換した500mlガラス製フラスコに四塩化ジルコニウム5.5gを塩化メチレン 100mlに懸濁させた。この懸濁液に-78℃で溶解させたシクロヘキシリデン(シクロペンタジエン-1-フルオレニル)ジリチウムの塩化メチレン溶液 300mlを-78℃で導入した。-78℃で4時間攪拌した後、室温まで昇温し、その温度でさらに15時間反応を続けた。塩化リチウムの白色沈澱を含む赤褐色液を濾別し、赤褐色濾液を濃縮し、-30℃で24時間冷却することによって赤色結晶のシクロヘキシリデン(シクロペンタジエン-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド 2.3gを得た。

この化合物の物性値を下に示す。

元素分析値	$C_{12}H_{12}ZrCl_2$		
	C	H	Cl
計算値(%)	61.00	4.66	15.00

実測値(%) : 60.98 4.66 15.01

^1H-NMR : 図2

実施例2

[触媒混合液の調製]

100mlのガラス製フラスコを窒素置換した後、実施例1で合成したシクロヘキシリデン(シクロペンタジエン-1-フルオレン)ジルコニウムジクロリド10mgをトルエン10mlに溶解させた。この溶液に東ソー・アクトン製メチルアルミノキサン(重合度16.1)1.2gを加えることによって紫色の触媒溶液を調製した。

[重合方法]

2.2のオートクレーブを窒素置換した後、トルエン1.2gを装入し、実施例1で調製した触媒溶液を2r原子換算で、0.0046ミリモル加えた。プロピレンを加えて系内を3kg/cm²に保ちながら20℃で2時間重合を行った。重合後スラリーを取り出し、濾過乾燥してシンジオタクチックポリプロピレン 98.5gを得た。また、濾液を減圧留去して増収を取り除いてもトルエンに可溶な成分は0.1gであ

った。パウダーの135℃のテトラリン溶液で測定した極限粘度(以下 η と略記する)は1.45dl/g、シンジオタクチックペンダット分率は0.90であった。

上記触媒混合液を室温で24時間保存したのち同様にて重合を行ったところ、得られたポリマーはトルエン不溶分95.3g、トルエン可溶分0.1gであり触媒混合液を調製後直ちに重合した結果と変わらなかった。

比較例1

[触媒調製]

常法に従って合成したイソプロピリデン(シクロペンタジエン-1-フルオレン)をリチウム化し、四塩化ジルコニウムと反応することで得たイソプロピリデン(シクロペンタジエン-1-フルオレニル)ジルコニウムクロリド10mgをトルエン10mlに溶解した。この溶液にメチルアルミノキサン 1.3gを加えることによって紫色の触媒溶液を調製した。

[重合方法]

上記調製した触媒混合液を用いた以外実施例1の〔重合方法〕と同様にして重合を行った。得られたポリマーは、トルエン可溶分 106.1g トルエン不溶分 2.3g であった。パウダーの η は1.38dl/g、シンジオタクチックのベンダット分率は0.91であった。

しかし、実施例1と同様に触媒混合液を室温で24時間保存してから使用したところ得られたポリマーは、トルエン不溶分15.0g、トルエン可溶分0.4g であった。このように実施例1の触媒と比較して極めて不安定である。

〔発明の効果〕

本発明における遷移金属化合物を触媒成分として使用することで安定した性能でシンジオタクチックポリ- α -オレフィンを製造することができ工業的に極めて価値がある。

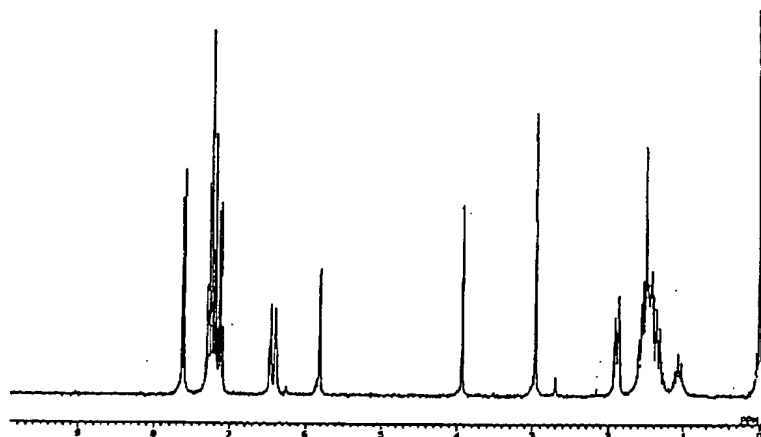
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明のシクロヘキシリデン(シクロペンタジエン-1-フルオレン)の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル、第2図はシクロヘキシリデン(シクロペ

ンタジエン-1-フルオレン)ジルコニウムジクロライドの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。

特許出願人 三井東圧化学株式会社

第1図



特開平3-193797 (7)

手続補正書 (方式)

平成2年4月24日

特許庁長官 吉田 文 毅 殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第332808号

2. 発明の名称

新規遷移金属化合物及びその製造方法

3. 補正する者

事件との関係 特許出願人

郵便番号 100

住所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

名称 (312)三井東圧化学株式会社

代表者 沢 村 治 夫

電話 03-592-4394

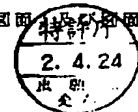
4. 補正命令の日付 平成2年3月27日 (送達)

5. 補正の対象

図面

6. 補正の内容

図面1及び図面2を別紙図面1及び図面2に訂正する

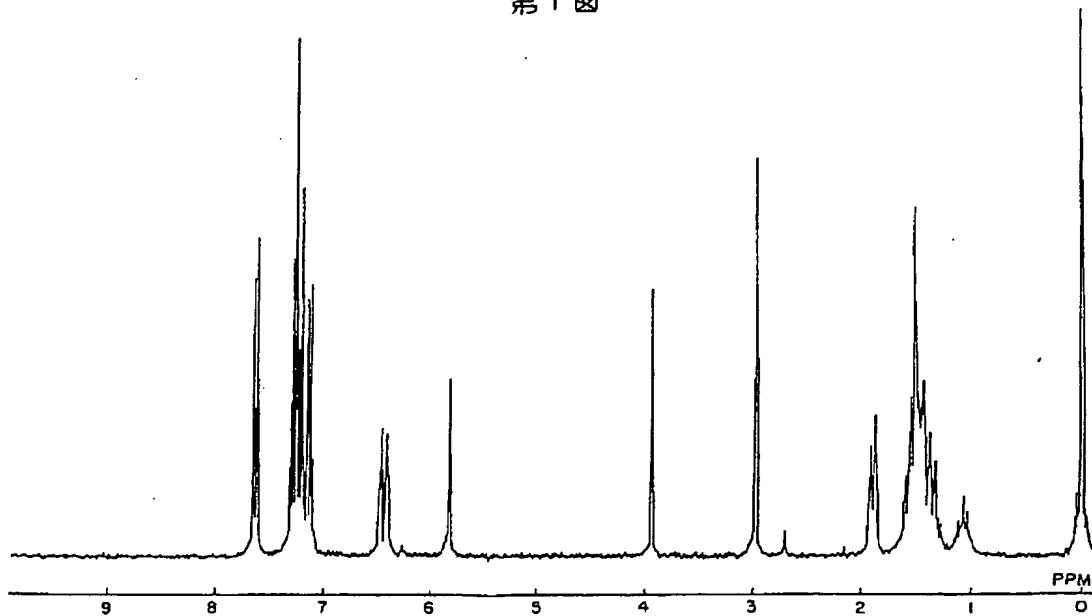


方式
書表

第2図



第1図



第2図

